

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS ✓
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Problem Image Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 0 7 4 1 5

(43) 公開日 平成 7 年 (1 9 9 5) 8 月 8 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C22C 38/00	302	R		
38/08				
H01J 29/07		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 1 4 9 5 8
(22) 出願日 平成 6 年 (1 9 9 4) 1 月 1 4 日

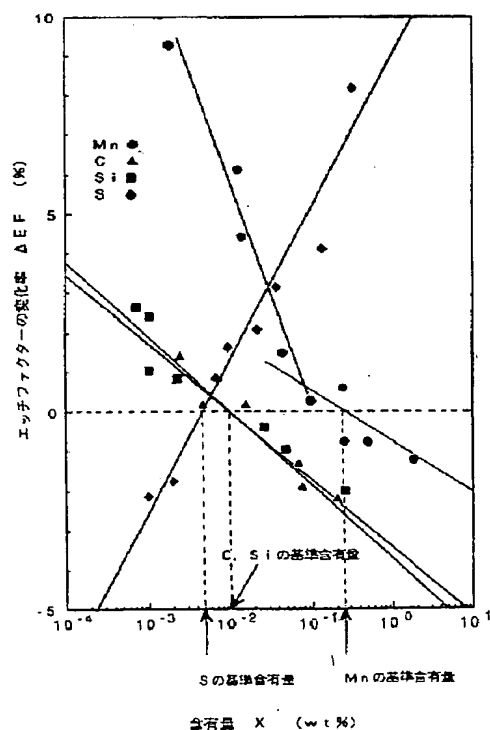
(71) 出願人 5 9 2 2 5 8 0 6 3
日鉱金属株式会社
東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号
(72) 発明者 小野 俊之
神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属
株式会社倉見工場内
(72) 発明者 森 正澄
神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属
株式会社倉見工場内
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 Fe - Ni 系合金シャドウマスク用素材

(57) 【要約】

【目的】 エッチング穿孔性を大幅に改善し得る Fe - Ni 系合金シャドウマスク用素材の開発。

【構成】 Ni : 30 ~ 50 wt %、残部が Mn と Fe および不可避免の不純物からなる Fe - Ni 系合金シャドウマスク用素材において、Mn : 0.05 wt % 以下そして S : 0.005 wt % 以下に規制し、かつ Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上としたことを特徴とする。好ましくは、不可避免の不純物のうち C : 0.01 wt % 以下、そして Si : 0.01 wt % 以下とし、JIS G 0555 に規定される方法で測定した酸化物系介在物の断面清浄度が 0.005 % 以下とする。図 1 は 0.05 wt % の Mn 含有量を境にエッチファクターの増加率が大幅に変化することを示す。Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上とすることにより、割れの発生なく所望の厚さまで加工が可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ni: 30~50wt% を含有し、残部が Mn と Fe および不可避免の不純物からなる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材において、Mn を 0.05% 以下そして不可避免の不純物において S: 0.005wt% 以下に規制し、かつ Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上としたことを特徴とする Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材。

【請求項 2】 不可避免の不純物において、C: 0.01wt% 以下そして Si: 0.01wt% 以下であることを特徴とする請求項 1 の Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材。

【請求項 3】 JIS G 0555 に規定される方法で測定した酸化物系介在物の断面清浄度が 0.05% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 2 の Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラーテレビブラウン管に用いられる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材に関するものであり、特にエッチング穿孔性に優れる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材に関する。

【0002】

【従来の技術】 カラーテレビジョン受像管には色選別用電極としてシャドウマスクが使用されている。このシャドウマスク用材料として、最近では低熱膨張特性を有する 30~50wt% Ni を含有する Fe-Ni 系合金、特に Fe-36wt% Ni 系合金が使用されることが多くなっている。これは、Fe-Ni 系合金の場合、従来用いられていた低炭素アルミキルド鋼に比べて、電子ビームがシャドウマスクの開孔部以外の表面に射突することによるシャドウマスクの温度上昇にともなう熱膨張が小さいため、色純度の低下が小さいためである。

【0003】 しかしながら、この Fe-36wt% Ni 系合金に代表される Fe-Ni 系合金は、低炭素アルミキルド鋼に比べてエッチング穿孔性に劣るということが問題となっている。特に、シャドウマスクの開孔部が高精細化するほど、シャドウマスクの板厚方向のエッチング速度と圧延面に平行なエッチング速度の比を表すエッチファクターと呼ばれる値の大きな素材が必要となり、エッチング穿孔性の一層良好な素材の開発が望まれている。なお、上述のエッチファクター EF は、図 3 に示されるように、 $EF = d / SE$ で定義される。ここで d はエッチング深さでありそして SE はサイドエッチ量で、実際に形成されたエッチング加工孔径を R としてレジスト開口径を r とすると、 $(R - r) / 2$ で表され、レジスト開口縁辺を超え板面方向に余剰にエッチングされた量を表す。

【0004】 これに対して、従来から非金属介在物や微量不純物の低減によってエッチング穿孔性を改善する方

法が提案されているが、エッチング穿孔性の向上は充分に満足できるものではなかった。また、特公平 2-9654 号や特開平 5-140698 号などでは、強加工を施し、圧延面への {100} 結晶面の集合度を高めることでエッチング穿孔性の改善を図っているが、エッチング面の荒れやスジ模様の原因となるうえに、エッチング加工孔の形状が真円度を失ってしまうといった弊害が生じていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 シャドウマスクの高精細化に充分対応しうる高品質なシャドウマスク素材の提供が要望されている。本発明の課題は、上述した弊害を生じることなく、これまでの Fe-36wt% Ni 系合金に代表される Fe-Ni 系合金のエッチング穿孔性を高精細化に充分対応しうるまでに大幅に改善し得るシャドウマスク用素材を開発することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の実情に鑑み種々の検討を重ねた結果、Mn 含有量 = 0.05wt% を境にエッチファクターへの Mn の影響度が大きく変化することを見いだしたことを基礎とするものである。詳しくは、Mn は、エッチング穿孔性を妨げることが周知である C、Si と同様に、含有量が増えるとエッチング穿孔性を悪化する傾向にある。これらの含有量の対数とエッチファクターとの間には反比例関係があり、Mn 含有量が 0.05wt% 以上の領域では、C や Si と同様に Mn 含有量が 1 桁減少するとともに、エッチファクターは 1.5~2% 増加するだけである。しかしながら、Mn 含有量が 0.05wt% 以下の領域では、Mn 含有量が 1 桁低減したときのエッチファクターの増加率は 5% 以上にもなり、Mn 含有量が 0.05wt% 以上の領域におけるよりエッチファクターの増大率が大幅であることが判明した。Fe-36wt% Ni 系合金に代表される Fe-Ni 系合金の Mn の標準含有量はこれまで 0.2~0.3wt% であり、従ってエッチング穿孔性を大幅に改善するには Mn 含有量を 0.05wt% 以下に下げることが必要である。Mn は不可避免の不純物として存在する S の熱間加工性を損なう等の悪影響を無害化するためにも添加されるが、Mn 量と S 量との関係を規制することによって、即ち Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上とすることにより、熱間加工性を損なうことなく所望の厚さまで加工が可能となることが見出された。

【0007】 以上の知見に基づいて、本発明は、Ni: 30~50wt% を含有し、残部が Mn と Fe および不可避免の不純物からなる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材において、Mn を 0.05% 以下そして不可避免の不純物において S: 0.005wt% 以下に規制し、かつ Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上としたことを特徴とする Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材を提供する。また、不可避免の不純物において、C: 0.01wt

%以下そして Si : 0.01wt%以下とし、また J I S G 0555 に規定される方法で測定した酸化物系介在物の断面清浄度が 0.05%以下であることが好ましい。

【0008】

【作用】本発明のシャドウマスク用素材の特徴は、Sの含有量と併せて Mn の含有量を限定し、さらに Mn 含有量と S 含有量の関係を規定することで S に起因する熱間加工性等の問題を回避しつつエッチング穿孔性を高めたものである。更に、一層好ましい態様において、不可避

10 10 の不純物において、C : 0.01wt%以下そして S

i : 0.01wt%以下としたものである。図 1 に、Mn と S 並びに C と Si 各元素の含有量とエッチファク

ター変化率 ΔEF との関係を示す。図 1 では、Mn は 0.25wt%の時のエッチファクターを基準とし、S は

0.005wt%の時のエッチファクターを基準とし、そして C と Si は 0.01wt%の時のエッチファク

ターを基準としている ($\Delta EF = 0\%$)。これら元素の含有量 X とエッチファクター変化率 ΔEF との間には、次の関係が成り立つ：

Mn : (0.05wt%以下の場合)

$\Delta EF = -5.52 - 5.75 \times \log(X)$

(0.05wt%以上の場合)

$\Delta EF = -0.91 - 1.48 \times \log(X)$

C : $\Delta EF = -3.80 - 1.90 \times \log(X)$

Si : $\Delta EF = -3.48 - 1.74 \times \log(X)$

S : $\Delta EF = 8.71 + 3.79 \times \log(X)$

図 1 において、C 及び Si の場合は含有量 X とエッチファクター変化率 ΔEF とは一定の勾配の直線関係にあるが、Mn の場合には、0.05wt%を境として直線の勾配が急激に変化していることがわかる。即ち、Mn 含有量が 0.05wt%以上の領域では、C や Si と同様に Mn 含有量が 1 桁減少するとともに、エッチファクターは 1.5 ~ 2% 増加するだけである。しかしながら、Mn 含有量が 0.05wt%以下の領域では、Mn 含有量が 1 桁低減したときのエッチファクターの増加率は 5%以上にもなり、Mn 含有量が 0.05wt%以上の領域におけるよりエッチファクターの増大率が大幅に増大することがわかる。C : 0.01wt%以下そして S

i : 0.01wt%以下とすることにより、エッチファ

クターを一層改善することができる。

【0009】次に、図 2 に酸化物系介在物の断面清浄度とエッチファクター変化率 ΔEF との関係を示す。断面清浄度が 0.05%の時のエッチファクターを基準として

40 40 している ($\Delta EF = 0\%$)。断面清浄度 Z とエッチファクター変化率 ΔEF との間には次の関係が成り立つ：

$\Delta EF = -0.33 - 0.26 \times \log(Z)$

酸化物系介在物の断面清浄度がエッチファクター変化率に及ぼす影響は、図 1 の元素の含有量がエッチファクター変化率に及ぼす影響に比べて 1 桁小さいことがわか

る。即ち、Mn 含有量を 0.05wt%から 0.01wt%に低減したときと断面清浄度を 0.05wt%から 0.01wt%に低減したときのエッチファクター変化率を比較すると、Mn 含有量の場合の方が 20 倍以上大きくなる。

【0010】30 ~ 50wt% Ni を含有する Fe - Ni 系合金は高強度、適度の耐熱性、耐食性に加えて低熱膨張特性を有する。Ni が 30wt%未満の場合こうした優れた特性が充分に発現しない。また 50wt%を超える場合には低熱膨張特性が失われまた高価となる。以下に、関与する各元素の限定理由について述べる：

(1) Mn : Mn は、0.05wt%以下において、少な

20 20 ければ少ないほどエッチファクターを著しく向上させることができる。しかしながら、不可避の不純物の S が存在するために、熱間加工性を損なわないようにするべく S を無害化するには S 含有量の 5 倍以上の量が必要である。このため、Mn の含有量は、 $5 \times S \text{ 含有量} \leq Mn \text{ 含有量} \leq 0.05wt\%$ にする。

(2) C : C はエッチング穿孔性を阻害するために、少ないほど好ましいが、C を工業的規模で大幅に低減させることは経済性の観点から困難である。よって、C 含有量の上限を 0.01wt%、好ましくは 0.005wt%にする。

(3) Si : Si はエッチング穿孔性を阻害するために、少ないほど好ましいが、Si を工業的規模で大幅に低減させることは経済性の観点から困難である。よって、Si 含有量の上限を 0.01wt%、好ましくは 0.005wt%にする。

(4) S : S はその含有量が増えるにつれてエッチファクターを大きくする作用がある。しかしながら、熱間加工性を阻害するために、Mn 等 S を無害化する元素がない場合は少ないほうが好ましい。ただし、S を工業的規模で大幅に低減させることは経済性の観点から困難である。よって、S 含有量の上限を 0.005wt%にする。

(5) 酸化物系介在物：酸化物系介在物はエッチング穿孔性を阻害するために、少ないほど好ましいが、上述の元素に比べてエッチファクター向上への寄与度は小さいために、その存在が実質的にエッチングの障害とならない程度まで減じれば良い。この上限を J I S G 0555 に規定される測定方法で求めた断面清浄度で表すと 0.05%になる。

【0011】次に製造方法について述べる。本発明は、Mn 含有量を 0.05wt%以下にするものであり、これは Fe - Ni 系合金を溶解する際の Mn の添加量を S 含有量の 5 倍以上の要件を満たしつつ 0.05wt%になるように添加することで可能であり、真空溶解や大気溶解など周知の溶解方法で行うことができる。しかしながら、C、Si、S を特定量以下にするために、溶解原料を厳選し、必要があれば脱酸や脱炭や脱硫処理を行う

ことが好ましい。また、酸化物系介在物の断面清浄度 (JIS G 0555 に規定される方法で測定) を 0.05% 以下とすることが好ましい。これも脱酸や脱炭や脱硫処理を充分に行うことにより得られる。エッチング穿孔性を阻害する C や Si や酸化物系介在物を所定割合以下に減じることにより一層良好なエッチング穿孔性が得られる。溶湯を造塊するのではなく連続鋳造しても良い。このようにして得られた鋳塊は、熱間脆性を起こすことなく鍛造や圧延が可能であり、焼鈍と冷間圧延 {100} 集積度 =

$$\sum_{2\theta=40^{\circ}}^{2\theta=120^{\circ}} \frac{\frac{I_m(200)}{I_r(200)}}{\frac{I_m(111)}{I_r(111)} + \frac{I_m(200)}{I_r(200)} + \frac{I_m(220)}{I_r(220)} + \frac{I_m(311)}{I_r(311)}} \times 100$$

$I_m(hkl)$: シヤドウマスク用素材の回折強度

$I_r(hkl)$: 粉末 (ランダム) の回折強度比 (JCPDS 23-297)

【0014】このように、本発明によれば、Fe-Ni 系合金の S 及び Mn の含有量をそれぞれ特定量以下に限定しかつ Mn 含有量と S 含有量との関係を規定することではじめてエッチング時のエッチング穿孔性、特にエッチファクターを大幅に向上したシヤドウマスク用素材を製造することができるのである。なお、C と Si の含有量及び/或いは断面清浄度を減じることにより一層良好なエッチング穿孔性が得られる。

【0015】

【実施例】以下に、実施例と比較例とを示す。試料 No. 1~8 は本発明の要件を満たす実施例でありそして試料 No. 9~18 は比較例である。比較例のうち、試料 No. 9~10 は Mn 含有量は少ないが、Mn 含有量が S 含有量の 5 倍未満のものであり、試料 No. 11~15 の Mn 含有量が 0.05 wt% を超えるものであり、試料 No. 16~17 の C と Si のいずれかの含有量が 0.01 wt% を超えるものであり、そして試料 No. 18 は S 含有量が 0.005 wt% を超えるもので

を繰り返すことで所望の厚さのシヤドウマスク用素材を得ることができる。

【0012】最終冷間加工後の圧延面における {100} 結晶面の集積度を数式 1 で計算される値に基づいて、60~85% になるように中間加工度を調整することが好ましい。エッチング穿孔性の一層の改善を図ることができる。

【0013】

【数 1】

ある。

【0016】真空溶解法で Fe-36 wt% Ni 合金の Mn、C、S、Si の含有量および酸化物系介在物の断面清浄度を調整した鋳塊を得た。次に鍛造圧延し、冷間圧延と焼鈍を繰り返して 0.15 mm 厚さの合金帯を製造した。この時最終冷間加工後の圧延面における {100} 結晶面の集積度を数式 1 で表される値で、60~85% になるように中間加工度を調整した。これらの合金帯のエッチング穿孔性を比較するために、周知のフォトリソグラフィ技術を用いて、合金帯の片側の表面に直径が 80 μ m の真円上の開口部を多数有するレジストマスクを形成し、塩化第 2 鉄溶液をスプレー状に吹き付けて図 3 に示すサイドエッチ量が 15 μ m になった時のエッチファクターを調査した。また、熱間加工性として熱間加工時の割れの発生を評価した。実施例及び比較例におけるこれら結果をまとめて表 1 に示す。

【0017】

【表 1】

表 1

試料 No.	Mn含有量 wt%	C 含有量 wt%	Si含有量 wt%	S 含有量 wt%	酸化物系介在物 断面清浄度 %	Mn含有量 S 含有量	エッチファクター	熱間加工時の 割れの発生	備 考
1	0.005	0.002	0.001	0.001	0.008	5	2.61	無	本発明法
2	0.015	0.003	0.003	0.003	0.006	5	2.54	無	
3	0.02	0.002	0.002	0.003	0.002	6.7	2.53	無	
4	0.03	0.003	0.003	0.003	0.009	10	2.49	無	
5	0.03	0.003	0.004	0.002	0.01	15	2.51	無	
6	0.04	0.005	0.004	0.005	0.038	8	2.49	無	
7	0.02	0.007	0.002	0.004	0.012	5	2.51	無	
8	0.03	0.004	0.008	0.005	0.009	6	2.48	無	
9	0.005	0.003	0.002	0.002	0.012	2.5	2.58	有	比較法
10	0.004	0.002	0.001	0.003	0.008	1.3	2.63	有	
11	0.07	0.005	0.002	0.003	0.032	23.3	2.39	有	
12	0.1	0.003	0.002	0.005	0.021	20	2.38	無	
13	0.25	0.004	0.002	0.004	0.018	62.5	2.38	無	
14	0.8	0.004	0.001	0.002	0.008	400	2.33	無	
15	2	0.005	0.003	0.005	0.013	400	2.31	無	
16	0.05	0.015	0.003	0.003	0.019	16.7	2.42	無	
17	0.03	0.004	0.015	0.004	0.018	7.5	2.46	無	
18	0.05	0.002	0.003	0.02	0.008	2.5	2.54	有	

【0018】表1の結果から、本発明の試料No. 1～8のMn含有量が0.05wt%以下のものは、試料No. 11～13のMn含有量が0.05wt%を超えるものに比べてエッチファクターは0.1以上大きくなっていることがわかる。試料No. 9～10はMn含有量は少ないが、Mn含有量がS含有量の5倍未満であるために、熱間加工時の割れを生じている。さらに、試料No. 16～18のC、Si、Sのいずれかを特定量を超えて含有するもののエッチファクターの低下がほとんど無いことから、Mn含有量を低減することによって始めてエッチファクターを大幅に向上させることがわかる。ここで、S含有量を多くするとエッチファクターは大きくなるが、熱間加工性の悪化とエッチング加工孔の形状不良を生じるためにシャドウマスク用素材として不適である。また、Mn含有量がS含有量の5倍以上にすることで熱間加工時の割れを生じることなく、0.15mm厚さまで加工することができる。

【0019】

【発明の効果】以上に述べた如く、本発明によれば、Fe-Ni系合金シャドウマスク用素材において、Mn並びにSを所定の値以下に限定しかつMn含有量とS含有量との関係を規定し、更に望ましくはCとSiの含有量

20 及び／または酸化物系介在物の断面清浄度を所定の値以下に限定することで、エッチング穿孔性に優れたシャドウマスク用素材を提供することを可能とした。これにより、シャドウマスクの高精細化に充分対応する高品質なシャドウマスク素材の提供が可能となり、その工業的意義は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】C、Si、S並びにMn各元素の含有量Xとエッチファクターの変化率 ΔEF との関係を示すグラフである。

30 【図2】酸化物系介在物の断面清浄度Zとエッチファクター変化率 ΔEF との関係を示すグラフである。

【図3】エッチファクター $EF = d / SE$ （d：エッチング深さ、SE：サイドエッチ量）の定義またエッチング加工孔径Rとレジスト開口径rとの関係を説明する説明図である。

【符号の説明】

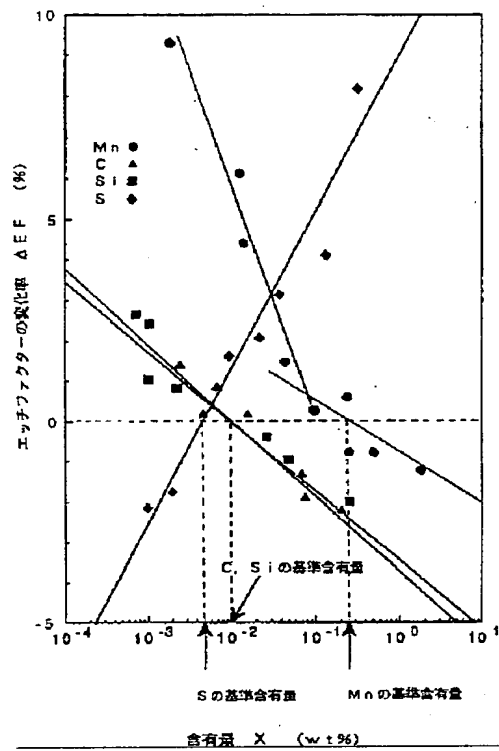
d：エッチング深さ、

SE：サイドエッチ量

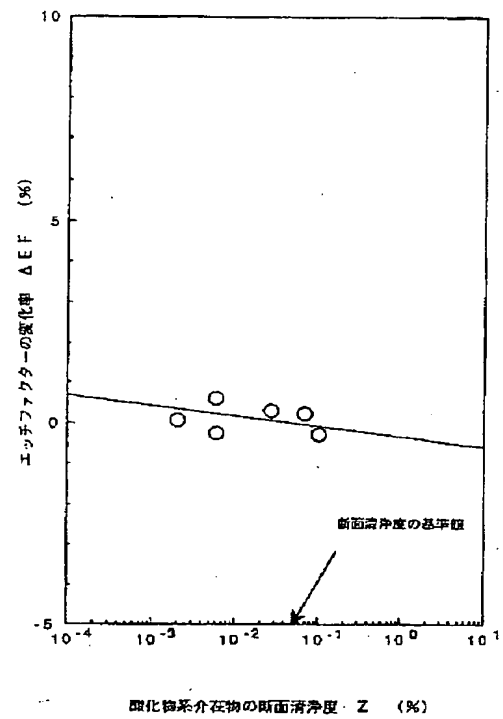
R：エッチング加工孔径

40 r：レジスト開口径

【図 1】



【図 2】



【図 3】

